## LIPOPHILIC COLORED COMPOSITE PIGMENT COMPOSITION

 Publication number: JP63090573 (A)
 Also published as:

 Publication date:
 1988-04-21
 1 JP6039974 (B)

 Inventor(s):
 YAMAGUCH MICHERO +
 JP1910331 (C)

 Applicant(s):
 SHSEIDO CO LTD +

Classification: - international:

A61K8/00; A61K8/18; A61K8/25; A61K8/26; A61K8/40; A61Q1/100; A61Q1/02; A61Q1/04; A61Q1/12; C09B67/02; C09B67/02; C09C1/40; C09C1/42; A61K8/10; A61K8/18; A61K8/19; A61K8/30; A61Q1/10; A61Q1/102; A61Q1/12; C09K8/10; C09C1/40; (IPC-17) A61K7/021; C09B67/20,

C09C1/42

Application number: JP19860236020 19861003 Priority number(s): JP19860236020 19861003

#### Abstract of JP 63090573 (A)

PURPOSE To octain the titled composition, by realing a water-swellable clay mineral with a qualemny ammonium still type cationic surfactant and acid vic, capable of assuming a chipit cloter tone and having improved light and water resistance as well as water repetiency and good compability with oils without coloning property for the skin CONSTITUTION A piperint composition obtained by releasing 100g water-swellable clay mineral. e.g. a kind of colloidal hydrous aluminum siticale having a three-jayer structure such as monimonitationis, etc., with preferably 60-140 meguli vugeterrary ammonium sall type cationic surfactant, e.g. oddecyl trimethylammonium chloride, etc., and preferably 0.1-100 meguliv, acid dye, Orange III etc.

Data supplied from the espacenet database - Worldwide

#### (19)日本園特許庁(JP)

A 6 I K 7/02

# (12) 特 許 公 報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-39574

(24) (44)公告日 平成6年(1994)5月25日

(51)Int.Cl.5 識別記号 广内整理番号 A 7306-4H C 0 9 B 67/02

FΙ P 7252-4C

技術表示箇所

発明の数1(全 7 頁)

(21)出断番号 (22)出版日

(65)公問番号

(43)公開日

45 MINISTER - 236020 **昭和61年(1986)10月3日** 特別昭63-90573

配信等(1988) 4 月21日

(71)出順人 999999999

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号 (72)発明者 山口 道広

神奈川県横浜市地北区新羽町1050番地 株 式会社資生堂研究所內

審査官 山中 倫子

# (54) 【発明の名称】 製油性着色複合顔料組成物

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】水影潤性粘土鉱物を第4級アンモニウム塩 型カチオン界面活性剤と酸性染料とで処理して得られる 親油性着色複合頭料組成物。

【請求項2】第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性 剤の含有量が水影測性粘土鉱物100gに対して60~140ミ リ当量である特許請求の範囲第一項記載の親油性着色複 合顔料組成物。

【請求項3】酸性染料の含有量が水膨潤性粘土鉱物100 立に対して0.1~100ミリ当量以下である特許請求の範囲 第一項記載の親油性着色複合顔料組成物。

【発明の詳細な説明】

[産業上の利用分野]

木発明は改良された親油性着色複合顔料組成物に関す る。更に詳しくは水膨潤性粘土鉱物を第4級アンモニウ **ム塩型カチオン界面活性剤(以下カチオン活性剤と言** う)と酸性染料とで処理して得られる、鮮明な色調を呈 し、耐光性に優れ経済的にも変色せず、しかも耐水性、 揆水性に優れ、皮膚への着色性が無く、油へのなじみの 良い銀油性着色複合顔料組成物に関する。

### 「従来の技術)

従来、着色顔料として知られているのは、金属酸化物で 代表される無機顔料や、水溶性染料と数種の多価金属イ オン等の反応で得られるトーナーやレーキ等の有機顔料 である。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、こうして得られた顔料のうち、無機顔料 は特有なくすみを伴う色調を呈し、鮮明な色調が得にく く。また有機顔料にあっては鮮明な色調は得られるが、 人体に無害で かつ耐光性や耐水性・探水性に優れたも のは勧めて少なく、色種にも制限があった。

こうした欠点を改良する方法としては、モンモリロナイト系及びヘクトライト系格土鉱物と各種塩(Ca, B a, Al等)と水溶性染料とで得られる顔料組成物の 製法及び化粧料に関する条例(特別配約 - 1351/7、特別

製法及び化粧料に関する発明(精常総約0-135117、特別 時の 126840、特別電影1 4144号)が開示されている が、これんの方法によって得られる着色顕料は、いずれ 自耐水性や骨水性が劣り、更に油分とのかとひみが懸くブ リード現象が生じ易いという欠点があった。

本売用着らは、こうした先行技術の欠点を改良すべく盤 恋研究を重点欠結果、水準制性器上錠物をクチオン活性 利と酸性集件で処理することによって、射弾を強動を 早し、耐光性を耐水性・提水性に優れ、皮膚への着色性 が無く、油・の交じみの良い報油性着色複合顔料が得ら れることを見い出し、この知見にもとついて本発明を完 成するに至った。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち木発明は、水齢潤性粘土鉱物をカチオン活性剤 と酸性染料とで処理することによって得られる親油性着 色複合顔料である。

以下本発明の構成について述べる。

本発明に用いる水源洞性帖土鉱物は、三層構造を有する コロイド性含水ケイ三アルミニウムの一種で、一般式に 下記一般式

 $\mbox{($\lambda$,Y)}_{2}$  ,  $_{3}$  (Si,  $\mbox{MI})_{4}$  O  $_{1}$  , (OH)  $_{2}$  Z  $_{1}$  /  $_{3}$  · n H  $_{2}$  O

但し、X = A1.Fe<sup>111</sup>, Mn<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup> Y = Mg, Fe<sup>11</sup>, Ni, Zn, Li

Z = K.Na.Ca

で表され、具体的にはモンモリロナイト、サボナイトおよびヘクトライト等の天放又は合成 {この場合、式中の(の日) 基がファ素で置限されたもの)のやとチリロナイト群(市販品ではビーガム:バンダービルト社製、クニピア: [即本版化製、ラボナイト; ラボルテ注製等がある。) およじた・リウムシックマイカケ・リウム又はリチウムテニオライトの名で知られる合成実財(市販品ではゲイモナイト;トピー工業(株)等がある)等である。

本発明に用いるカチオン活性剤は下記一般式

(八中、R<sub>1</sub> は炭素軟10~22のアルキル基またはベンジ ル基、R<sub>2</sub> はメチル基または炭素数10~22のアルキル 基、R<sub>3</sub> と R<sub>4</sub> は炭素数 1~3のアルキル基またはヒド ロキシアルキル基、Xはハロゲン原子またはメチルサル フェート発基を表す。)で表されるものである。

例えば、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリドーミ リスチルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルトリ メチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルア ンモニウムクロリド、アラキルトリメチルアンモニウム クロリド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド。 ミリスチルジメチルエチルアンモニウムクロリド セチ ルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ステアリルジ メチルエチルアンモニウムクロリド、 アラキルジメチル エチルアンモニウムクロリド、ベヘニルジメチルエチル アンモニウムクロリド、ミリスチルジエチルメチルアン モニウムクロリド、セチルジエチルメチルアンモニウム クロリド、ステアリルジエチルメチルアンモニウムクロ リド、アラキルジエチルメチルアンモニウムクロリド. ベヘニルジエチルメチルアンモニウムクロリド ベンジ ルジメチルミリスチルアンモニウムクロリド ベンジル ジメチルセチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチ ルステアリルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチル ベヘニルアンモニウムクロリド、ベンジルメチルエチル セチルアンモニウムクロリド、ベンジルメチルエチルス テアリルアンモニウムクロリド、ジベヘニルジヒドロキ シエチルアンモニウムクロリド、および相当するプロミ ド等、さらにジパルミチルプロピルエチルアンモニウム メチルサルフェート等があげられる。本発明の実施にあ たっては、これらのうち一種または二種以上が任意に選 状される.

本券明に用いる影性条件は特に販定するものでなく、何 えば法定色素として知られるオレンジ II やサンセットイ エロー、タートラジン等の業態色無料、アシドレッドや エリスロシ、フェロキンと B 等の赤位泉料、きらにブ リリアントブルーペテリアニングリーン、ア リスロールバーアル、ナイトールブルーブラック等の染 料がおげられ、これらのうち一種または混合色を必要と する解して 著しか任金を派別を打る。

本発明の組織性素色複合顔料組成物は例えば、水中で水 影調性粘土量物とカチオン液性剤と酸性染料とを分散機 特別煙するか、または予か水質剤性粘土量物とカチオン 活性剤とを水中で処理してカナオン変性粘土動物を得て から酸性染料で処理し、次いで水を除去する等の方法に よって得られる。

本発明の報酬性著色複合剤料組皮物中のカチオン活性剤 の含有量は水影滴性粘土煮物100gに対して60~140ミリ 当量(以下metと略す、)であることが好ましい。また 本規制性着色複合剤料組成物中の酸性染料の含有量は、水影剤性粘上燥物10gに対して0.1~10mmでが好まし く、さらに存せ、と対した。170mmである。

本発明の報補性着色複合類料組成物が鮮やかな着色を呈 するのは、配合するカナオン活性利の一部と概性染料と で生成される確か性有色錯体が水影類性貼土類物へ吸着 することによると考えられる。その吸着の有無は、木発 明の複合節材が十分な水流いによっても駆倒しない事。 さらに水影測性粘土鉱物の層間隔が疎水性有色絹体の層 間への吸着により広がった状態になる(X線回析で長面 間隔を測定することにより確認)こと等により確認でき

また、木売別で得た視点性着色複合飼料温度物を、クロ ロホルム、エーテル等を用いてソックスレー抽出すれ は、層間に吸着した上記歩水性有色╣体は洗い流されて くるので、基油間流をガスクロマトグラフィーペ分光光 度計、熱分解温度調定あるいは熱分解測定(DTA一T (調定)等にかけてその存在を確かめることができる。 (毎年の効果

本参別の場面性業を複複合間目地成物は、本溶性条件により構成されているので、報価性額料ととては従来にない 彩明方を囲を見し、耐光性空間本・防水性に成れ、皮膚 への着色性が無く、各種値かとのなじみが長いという大 さか利点を有する色面積制地域である。係る大きな 点を有する本税明の観測性者色質合質料類成物は、その 特徴生生かすことによって化粧品や低料等の気能分對 に利用可能である。

### [実施例]

次に木発明の一層の理解のために、実施例をあげて更に 詳細に説明する。本形明まこれによって限定されるもの ではない。例中、都、%とあるのは全て重量部、重量% である。

#### 実施例1

ペンジルジメチルステアリルアンモニウムノロリド45 x (着)100merに用当)とアシドレッド10g(対1.mex) 相当)高線し大水高流500mlに水路微性抗止軟料である ビーガム(採用ハンダービルト北の商品名)100gを添加し、約90分間ディスパーピて十分に分散し混合する。 次いてみ過器により水を洗去検、約一量皮乾燥して目的 の級維性者免費を顕れる程分。

ベンシルジメチルアンモニウムクロライド ( A ) と略 す。」の吸着及びベジルジメチルアンモニウムクロライ ドウー部とアンドレッドとで生成される強水性有色器体 ( F ) と略す。」の吸着は、X線刷所な近び、DTA 一下G法によるを放力が発射を重視さし、水影剤性粘 上旋物(ビーガム)と比較することによって下側にた。

表 1

ax ı			
	処理前の 粘土鉱物 (ビーガム)	実施例10色複合顔料	D親油性着 斗
X線回折に よる層間隔 値	13.2 (A)	27.1 ( Å )	
DTA-TGK &		(A)	(B)
る活体 を を を を を を を を を を を を を	0	98 meq	1.2 meq

# \* 粘土鉱物 100gに対する量

表1から明らかなように、実験例1の場論性著色複合類 門は、処理病の格主旋科より層間隔が著しく広がってい 。これはDTA一TC部定の結果からも明かなよう に、ベンジルメチルスデアリルアンモニウムクロリドと 同じくベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロリ ドの一部とアンドレッドとで生成される様水性春色増体 の吸着によってもたらされていることが刺る。

#### 実施例2

オレンジ115g(14meq./100g)を溶解した水500mlに 有機変性粘土鉱物であるベントン-38[モンモリロナイト100gを100meqのジステアリルジスチルアンモニウム クロライド (以下(亡)と略す。)で処理した有機変性 粘土鉱物で米国ナショナルレッド社製の商品名]100g をラボホモジナイザーで十分に分散し混合する。

次いでろ過器により水を除去したのち、50°Cで約一量夜 乾燥すると目的の銀油性着色複合顔料を得た。

実施例1と同様に、表面処理の有無を X 終回折およびク ロロホルムによるソックスレー抽出液中のカチオン活性 剤及びカチオン活性剤の一部とオレンジ11とで生成され る酸水性有色錯性 (以下(D)と略す)の量から分光光 度計を用いて評価した。

結果を表に示す。

弗 2

	ベント	ン 38	実施例:	2 の親油 複合顔料
X線回折によ る層間隔値	26.8	(A)	27.6	( A )
ソックスレー	(C)		(C)	(D)
抽でオン球体 出さン球体 増手及色 ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・	12 meg	0	~ 0	12 meg

### \* 表1と同様に表示

そしてこの物理販着したカチオン活性剤 ((C) =12me ま) に酸性染料が等それで反応し、酸水性有色组体 ((D) =12mex) を作る。この反応によって木発明の 親油性着色複合領料が生成されるわけである。 実施例3及び計数例1

表3に示す油性基剤100部に実施例1で得た着色複合顔 料を3部分散した場合、およびアシドレッドをアルミニ ウムでレーキ化した過常色剤を分散した場合のそれぞれ を実施例3および針敷例1とする。

実施例3及び比較例1で得た着色試料について、(1)95 でで10時間放置した場合の色調変化を色素料にて測定し た(色調加熱変定性)、および(2)2000ルクスのガラス ショーケースに100時間放置した場合の色調変化を色差 針にて測定した(色調米室年)。

表 3 油性基剤	
ミクロクリスタリンワックス	15%
キャンデリラワックス	5
流動パラフィン	12
スクワラン	45
グリセリンイソステアレート	15
イソプロビルミリステート	7

色腐の加熱安定性および光安定性の試験結果を 表4に示す。

表 4 色调安定性試験結果

	純色素量	加熱(ΔΕ)	ショーケース (ΔE)
実施例3	10%	2.1	4.3
比較例1	16%	5.2	8.5

AIレーキ化した場合の比較例1 に較べ、本発明の著色顔 料を配合した場合は、加熱安定性、光安定性のいずれも 大機例4 及び比較例2 口紅

	実施例 4	比較例 2
ポリエチレンワックス	3	3
セレシンワックス	7	7
カルナバロウ	2	2
キャンデリラロウ	5	5
流動パラフィン	15	15
ヒマシ油	25	25
ジー2-ヘプチル		
ウンデカ酸グレセリン	10	10
オリープ油	20	20
実施例1で得た顔料	2.0	
アシドレッド - AIレーキ	_	2.0
硫酸バリウム	10	10

(製法) 油分及びワックスを85〜95でにて加熱溶解し、このもの に顔料を加えて分散する。直ちに滅圧配気し、所定の容

器に移し、冷却固化して口紅を得た。

実施例4、比較例2をキセノンランプに25℃にて30時間 照射したところ、照射前後の色差は、実施例4が0.6で あったのに対し、比較例2は4.3と大きな値であった。 実施例5 口紅

カルナバワックス	2
キャンデリラワックス	8
ミクロクリスタリンワ	ックス 4
ビースワックス	4
流動パラフィン	2
ヘキサデシルステアレ	<b>-                                    </b>
ヒマシ油	24.7
ラノリン	20
オレイルアルコール	12
実施例2で得た複合顔	料 3
硫酸バリウム	15
香料	0.3

(製法) 実施例2で得たオレンジIIの複合顔料と硫酸バリウムを ヒマシ油と一軸にローラーにて磨砕し、溶解したオイル ・ワックスに分散した後、脱気して番料を添加し、成型 器に流し込んで製品とする。 まな個も 増加

セレシン カルナバワックス	2
	1
ビースワックス	10
鯨ロウ	5
流動パラフィン	31.5
イソプロビルミリステート	10
二酸化チタン	1
実施例1で得た複合顔料	5
香料	0.3
カオリン	24
酸化防止剂	適量

実施例1で得たアシドレッドの複合顔料とカオリン、二

酸化ナタンを、香料を除いた他の成分混合物と一緒にロ 添加し、60~70℃で流し込み充填を行い製品とする。 一ラー処理し、際融解して脱気し、香料と酸化防止剤を